

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-92665

(43)公開日 平成11年(1999)4月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 C 08 L 83/06  
 C 08 G 77/38  
 C 08 K 5/54  
 D 06 M 15/65

識別記号

F I  
 C 08 L 83/06  
 C 08 G 77/38  
 C 08 K 5/54  
 D 06 M 15/65

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全11頁)

(21)出願番号 特願平9-276460

(22)出願日 平成9年(1997)9月24日

(71)出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社  
東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(72)発明者 長瀬 努

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内

(72)発明者 石川 裕規

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内

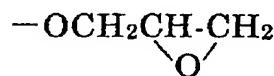
最終頁に続く

(54)【発明の名称】エポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンの製造方法および繊維用処理剤

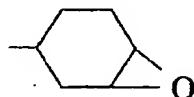
(57)【要約】 (修正有)

【課題】 任意の粘度で、かつ、任意量のエポキシ基を含有するエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを生産性よく製造する方法、これを主剤とする繊維用処理剤の提供。

【解決手段】 一般式 (A) : HO (R<sub>2</sub>SiO)<sub>x</sub>H  
(R<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>炭化水素基であり、少なくとも50%はメチル基、xは5以上。) で表されるジオルガノポリシロキサンと、一般式 (B) : Q-R<sup>1</sup>-SiR<sup>2</sup><sub>n</sub>(OR<sup>3</sup>)<sub>3-n</sub> (R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>~<sub>5</sub>炭化水素基であり、Qは式:



または

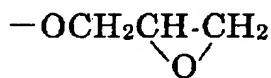


で表されるエポキシ基であり、R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>炭化水素基、R<sup>3</sup>はアルキル基、nは0または1。) で表されるエポキシ基含有アルコキシランまたはその部分加水

分解物とを、塩基性触媒を用いて縮合する。これを主剤としてなる繊維用処理剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(A) :  $\text{HO}(\text{R}_2\text{SiO})_x\text{H}$   
 (式中、 $\text{R}_2$ は炭素原子数1~20の非置換もしくはハロゲン置換の一価炭化水素基であり、この内少なくとも50%はメチル基であり、 $x$ は5以上の中数である。)で



で表されるエポキシ基であり、 $\text{R}_2$ は炭素原子数1~20の非置換もしくはハロゲン置換の一価炭化水素基であり、 $\text{R}_3$ はアルキル基であり、 $n$ は0または1である。)で表されるエポキシ基含有アルコキシランまたはその部分加水分解物とを、塩基性触媒を用いて縮合することを特徴とする、エポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンの製造方法。

【請求項2】 エポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンが、25°Cにおいて100~100,000センチボイズの粘度を有し、分子鎖末端が少なくとも1個のアルコキシ基で封鎖されたものである、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の製造方法により得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを主剤としてなる繊維用処理剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンの製造方法および繊維用処理剤に関し、詳しくは、任意の粘度で、かつ、任意量のエポキシ基を含有するエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを生産性よく製造する方法、および該方法により得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを主剤としてなる繊維用処理剤に関する。

## 【0002】

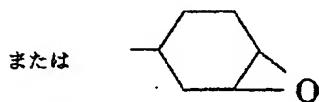
【従来の技術】 従来、エポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンは、綿、麻、絹、羊毛、アンゴラ、モヘアのような天然繊維、レーヨン、ベンベルグのような再生繊維、アセテートのような半合成繊維、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ビニロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スパンデックスのような合成繊維などの各種繊維に、優れた柔軟性、平滑性、防しわ性、反発弹性等を付与することから、繊維用処理剤として汎用されている。そしてこのようなエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを主剤とする繊維用処理剤として、本発明者らは先に、特開昭63-295768号公報において、分子鎖両末端にエポキシ基とアルコキシ基の両方を有するジオルガノポリシロキサンを提案している。このポリシロキサンは、両末端シリノール基封鎖ジオルガノポリシロキサンにエポキシ基含有アルコキシランを微量の酢酸の存在下で縮合反応さ

表されるジオルガノポリシロキサンと、

一般式(B) :  $\text{Q}-\text{R}^1-\text{SiR}^{2n}(\text{OR}^3)_{3-n}$

(式中、 $\text{R}^1$ は炭素原子数1~5の二価炭化水素基であり、 $\text{Q}$ は:

## 【化1】

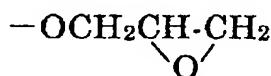


せることにより製造され、この方法によれば、オリゴマー含有量の少ないエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを得ることができる。しかしこの方法では、得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサン中のエポキシ基が2個に限定されている上に分子鎖末端に結合しているため、このエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンが低重合度である場合にはエポキシ基含有量が多くなり、一方、高重合度である場合にはエポキシ基含有量の少ないものしか製造できず、任意の粘度で、かつ、任意量のエポキシ基を含有するジオルガノポリシロキサンを製造することができないという欠点があった。この結果、より優れた柔軟性や平滑性を付与するために高粘度のエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを製造しようとしても、上記の方法ではエポキシ基の含有量が少ないので、目的とする性能が付与できないといった問題点があった。また、特開昭54-131661号公報では、環状オルガノポリシロキサンとエポキシ基含有トリアルコキシランとを、スルホン酸系界面活性剤または第4級アンモニウム塩系界面活性剤の存在下に水中で乳化重合してなるオルガノポリシロキサンラテックス組成物が提案されている。しかしながら、この方法は水中で乳化重合するために重合反応中にエポキシ基の開環が起こりやすく、最終的にエポキシ基がほとんど消失してしまう。その結果、エポキシ基によってもたらされる柔軟性、平滑性、防しわ性などが十分に付与されないという欠点があった。さらに環状シロキサンを乳化重合しているために、10%以上のシロキサンオリゴマーがラテックス組成物中に常に存在し、このオリゴマーが繊維処理後の乾燥の際に排気ファンなどに付着して油状の汚れとなったり、またその油状物が落下して繊維材料に付着し、オイルスポットが発生するといった問題点があった。一方、エポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを製造する公知の方法としては、メチル水素シロキサン単位を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンに、ビニル基を有するエポキシ化合物を白金系触媒の存在下で付加反応させる方法が知られている。この方法によれば、任意の粘度で、かつ、任意量のエポキシ基を含有するジオルガノポリシロキサンを製造することが可能である。しかしこの方法では、付加反応前に、環状ジメチルポリシロキサン、環状メチル水素シロキサンおよびヘキサメチルジシロキサンを酸触媒により平衡重合してオル

ガノハイドロジェンポリシロキサンを製造したり、付加反応後に、ジメチルシロキサンオリゴマーおよび余剰のエポキシ化合物をストリッピングして除去するという繁雑な手順が必要であるため生産性が低く、改善が望まれていた。またこの方法では、より高粘度のエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを製造しようとすると、付加反応中にエポキシ基が開環することがあり、これによりゲル化が起こり易くなるという欠点があった。

## 【0003】

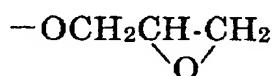
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは上記問題点を解消すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明の目的は、任意の粘度で、かつ、任意量のエポキシ基を含有するエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを生産性よく製造する方法、および該方法によ



で表されるエポキシ基であり、R<sup>2</sup>は炭素原子数1～20の非置換もしくはハロゲン置換の一価炭化水素基であり、R<sup>3</sup>はアルキル基であり、nは0または1である。)で表されるエポキシ基含有アルコキシランまたはその部分加水分解物とを、塩基性触媒を用いて縮合することを特徴とする、エポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンの製造方法および、該方法により得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを主剤としてなる繊維用処理剤に関する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明について説明する。本発明の製造方法において原料として使用される、一般式(A)：HO(R<sub>2</sub>SiO)<sub>x</sub>Hで表されるジオルガノポリシロキサンは、分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンである。上式中、Rは炭素原子数1～20の非置換もしくはハロゲン置換の一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、オクチル基、ドデシ



で表されるエポキシ基である。R<sup>2</sup>は炭素原子数1～20の非置換もしくはハロゲン置換の一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、オクチル基、ドデシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；2-フェニルエチル基などのアラルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、キシリル基などのアリール基のような非置換の一価炭化水素基、あるいはこれらの基の水素原子が部分的に塩素原子やフッ素原子などのハロゲン原子で置換された一価炭化水素基が例示される。尚、このRの内、少なくとも50%はメチル基である。xは5以上の整数であり、好ましくは10～1,000の範囲であり、より好ましくは20～500の範囲である。

り得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを主剤としてなる繊維用処理剤を提供することにある。

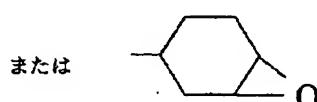
## 【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、一般式(A)：HO(R<sub>2</sub>SiO)<sub>x</sub>H  
(式中、Rは炭素原子数1～20の非置換もしくはハロゲン置換の一価炭化水素基であり、この内少なくとも50%はメチル基であり、xは5以上の整数である。)で表されるジオルガノポリシロキサンと、

一般式(B)：Q-R<sup>1</sup>-SiR<sup>2</sup><sub>n</sub>(OR<sup>3</sup>)<sub>3-n</sub>  
(式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数1～5の二価炭化水素基であり、Qは式：

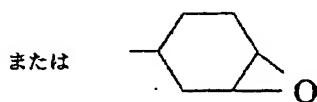
## 【化2】



ル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；2-フェニルエチル基などのアラルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、キシリル基などのアリール基のような非置換の一価炭化水素基、あるいはこれらの基の水素原子が部分的に塩素原子やフッ素原子などのハロゲン原子で置換された一価炭化水素基が例示される。尚、このRの内、少なくとも50%はメチル基である。xは5以上の整数であり、好ましくは10～1,000の範囲であり、より好ましくは20～500の範囲である。

【0006】本発明の製造方法においてもう一つの原料として使用される、一般式(B)：Q-R<sup>1</sup>-SiR<sup>2</sup><sub>n</sub>(OR<sup>3</sup>)<sub>3-n</sub>で表されるエポキシ基含有アルコキシラン中、R<sup>1</sup>は炭素原子数1～5の二価炭化水素基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が例示される。Qは式：

## 【化3】



水素基が例示される。R<sup>3</sup>はアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が例示される。nは0または1である。また、このエポキシ基含有アルコキシランの部分加水分解物も原料として用いることができる。

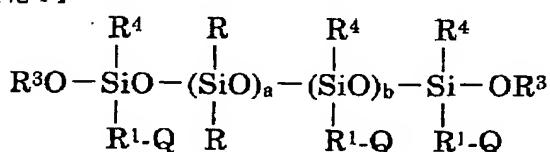
【0007】本発明の製造方法に使用される塩基性触媒は、シラノール基の脱水縮合および、シラノール基とアルコキシ基による脱アルコール反応を可能ならしめる塩基性触媒であり、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属の水酸

化物；あるいはそのシリコネート化合物；水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物が例示される。この触媒の添加量は、上記ジオルガノポリシロキサンとエボキシ基含有アルコキシランの合計量に対して10～2,000 ppmの範囲であることが好ましく、より好ましくは100～1,000 ppmの範囲である。

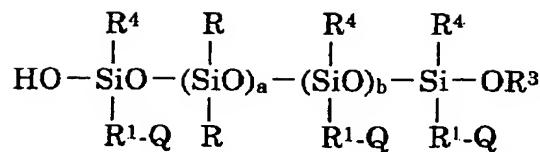
【0008】本発明の製造方法における反応条件は、シラノール基の脱水縮合あるいは、シラノール基とアルコキシ基による脱アルコール反応が起こる条件であればよく、特に規定されない。具体的には、前記した両末端水酸基封鎖のジオルガノポリシロキサンとエボキシ基含有アルコキシランとを均一に混合分散して80℃程度に昇温した後、触媒である水酸化カリウムなどを投入する。触媒投入後も温度を保ちながら、縮重合反応により発生する水およびアルコールを減圧下で除去し、希望の粘度に到達した時点で酢酸などの酸を用いて中和することにより、エボキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを製造することができる。反応温度は70～100℃の範囲であることが好ましく、また、触媒として水酸化バリウムを用いる場合には、希望の粘度に到達した時点でろ過を行って水酸化バリウムを除去するのが望ましい。尚、水およびアルコールの除去は、常圧下で窒素を吹き込むことによっても可能である。

【0009】以上のような本発明の製造方法によれば、塩基性触媒による縮重合反応において、シランから持ち込まれたエボキシ基のほとんどを開環させることなく、目的とするエボキシ基含有ジオルガノポリシロキサン、即ち、任意の粘度で、かつ、任意量のエボキシ基を含有するエボキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを効率よく得ることができるという利点を有する。そしてこのような本発明の製造方法に従えば、低重合度の両末端水酸基封鎖ジオルガノポリシロキサンから、高重合度のエボキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを製造することができる。尚、本発明の製造方法により生成するエボキシ基含有ジオルガノポリシロキサンとしては、下記式で挙げられる化合物が挙げられる。下式中、R, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>およびQは前記と同じであり、R<sup>4</sup>はRまたはOR<sup>3</sup>であり、aは5以上の整数であり、bおよびdは0以上の整数であり、cは4以上の整数であり、eは3以上の整数であり、fは1以上の整数である。

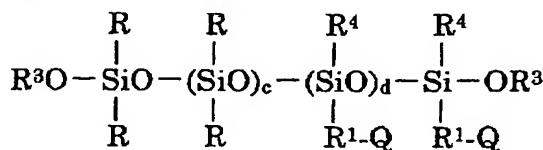
## 【化4】



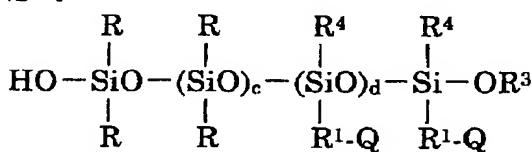
## 【化5】



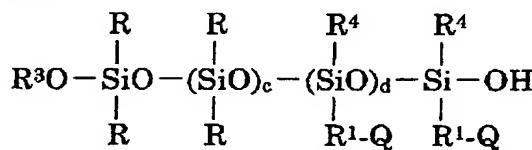
## 【化6】



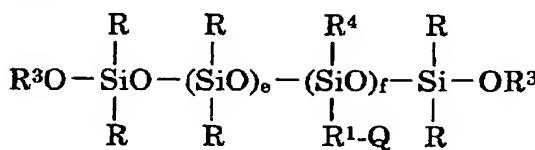
## 【化7】



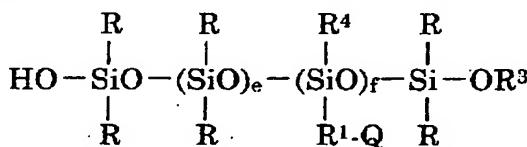
## 【化8】



## 【化9】



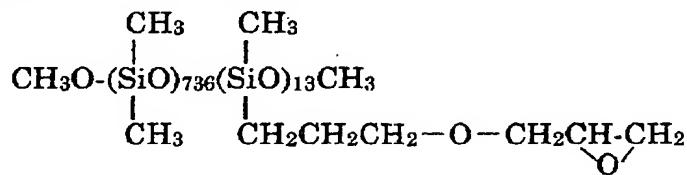
## 【化10】



【0010】このような本発明の製造方法により得られたエボキシ基含有ジオルガノポリシロキサンは、各種繊維に、優れた柔軟性、平滑性、反発弹性、防しづけ性を付与することから、繊維用処理剤として好適に使用される。この場合に該エボキシ基含有ジオルガノポリシロキサンは、分子鎖末端が少なくとも1個のアルコキシ基で封鎖され、分子中に2個以上のエボキシ基を含有していることが好ましい。これは、アルコキシ基によって繊維に対する親和性が高まり、その結果、平滑性および柔軟性が向上し、さらに、このアルコキシ基の縮合反応による高分子化によって繊維に対する絡み付きが増大し、これにより耐久性が向上するためである。またその25℃における粘度は、100～100,000センチポイズであることが好ましい。これは100センチポイズ未満では繊維に対する柔軟性、平滑性、防しづけ性、反発弹性

などの諸特性が十分に発揮されず、100,000センチポイズを越えると製造上の取り扱いが悪くなり、また乳化するに際して困難が伴うと共に、乳化後の安定性が低下するためである。好ましくは、500～50,000センチポイズの範囲であり、より好ましくは1,000～20,000センチポイズの範囲である。尚、粘度は水およびアルコールを除去するに従って次第に上昇してくるので、一定時間毎に随時測定しながら、希望の粘度に到達した時点で反応を前述した方法で停止することにより調節すればよい。また粘度を調節するために、末端封鎖剤として別途アルコールを使用してもよい。この場合、前記した両末端水酸基封鎖ジオルガノポリシロキサンおよびエポキシ基含有アルコキシランと共に反応系内にアルコールを加えて、縮重合すればよい。末端封鎖剤としてのアルコールの炭素原子数は特に限定されないが、1～20の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～10の範囲である。尚、本発明の纖維用処理剤には、必要に応じて、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオレート、ジブチル錫ジラウレート、ステアリン酸ジルコニウムのような亜鉛、錫、ジルコニウムなどの有機金属塩のようなシラノール縮合触媒；第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンのようなアミン類ジカルボン酸およびその無水物、ホウフッ化亜鉛のようなエポキシ硬化剤を併用してもよい。

【0011】本発明の纖維用処理剤を用いて纖維製品を処理する際には、通常のディッピング、バディング、コートティングによる方法が使用される。処理形態としては、上記エポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンオイル単独、あるいはこのオイルを溶剤に希釈したり、または通常使用される乳化剤を用いて上記オイルを水中に乳化分散してエマルジョンとした後、さらに水で適度に希釈したエマルジョン処理液が挙げられ、これらを上記し



で示されるエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンであることが確認された。

【0015】上記で得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサン1部をトルエン99部に溶解して処理液aを調製した。この処理液aに、20cm×40cmの大きさの綿100%の編地を10秒間浸せきした後、マングルロールで絞り率100%となるように絞って室温で3時間放置し、次いで、150℃の温度条件下で5分間加熱処理した。このようにして処理した布を二等分

#### <洗净条件>

浴北 1 : 50

た方法により繊維製品に付着させて加熱乾燥することにより処理することができる。

【0012】本発明の繊維用処理剤が適用される繊維材料としては、材質的には、羊毛、麻、絹、木綿、アンゴラ、モヘア、アスペストのような天然繊維；レーヨン、ベンベルグのような再生繊維；アセテートのような半合成繊維；ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ビニロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スパンデックスのような合成繊維；ガラス繊維、カーボン繊維、シリコーンカーバイト繊維のような無機繊維が例示され、形状的には、ステープル、フィラメント、トウ、トップ、糸が例示され、形態的には、編物、織物、不織布、紙が例示される。

【0013】

【実施例】次に本発明を実施例により詳細に説明する。実施例中、部とあるのは重量部を表し、%は重量パーセントを意味し、粘度は25°Cにおける値である。

【0014】

【実施例1】粘度8.5センチポイズの両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン(重合度50)760gおよびアーグリシドキシジメトキシメチルシラン40gを1リットルの反応容器に仕込み、これらを攪拌しながら80℃に昇温した後、5.0%の水酸化カリウム水溶液を0.32g加えた。その後、80℃で保持しながら、窒素を200ml/分の流量で液中に浸した細管から流しつづけた。この状態を5時間保持した後、酢酸を0.24g加えて中和した。さらにこの反応溶液を30分間保持した後、120℃/20mmHgの条件下でストリッピングして、粘度7.500センチポイズのオイルを得た。これを<sup>29</sup>S i-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMRにより分析したところ、式:

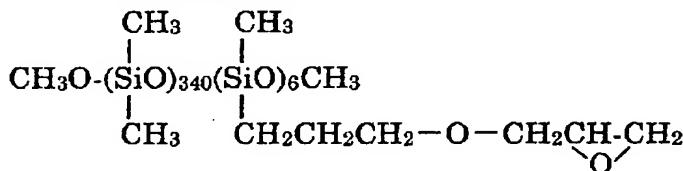
【化 1 1】

し、一方の処理布を自動反転式洗濯機を用いて下記の条件で1回洗浄した後、水による濯ぎを5分間で2回実施した。これを洗濯1回とし、計2回の洗濯を行った。そして、洗濯前後の処理布の風合を感触にて測定した。また、洗濯前後の処理布におけるエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサン残存率(%)を、蛍光X線分析装置(理学電気工業社製)を使用してケイ素原子強度を測定することにより計算した。これらの結果を表1に示した。

温度 40°C  
洗剤 ラブ(ニッサン石鹼株式会社製)0.5%水溶液  
時間 50分

## 【0016】

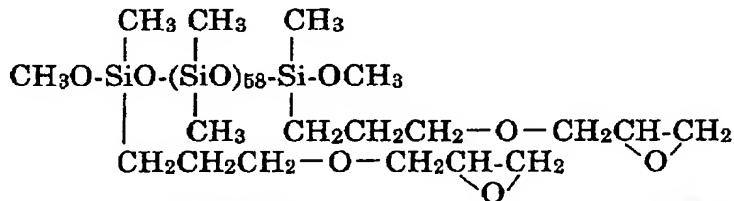
【実施例2】粘度85センチポイズの両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン(重合度50)684gおよび粘度2,100センチポイズの両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン(重合度290)76gを1リットルの反応容器に仕込み、80°C/30mmHgの条件下にて減圧して脱水した。次いでこれに、常圧にてアーグリシドキシプロビルジメトキシメチルシラン40gと蒸留水2.4gを配合し、続いて、50%の水酸化カリウム水溶液を0.32g加えた。これを80°Cで保持しながら



示されるエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンであることが確認された。

【0017】上記で得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを用いて、実施例1と同様に処理液bを調製して編地を処理し、その洗濯前後の風合およびシロキサン残存率を実施例1と全く同様にして測定した。これらの結果を表1に示した。

## 【0018】

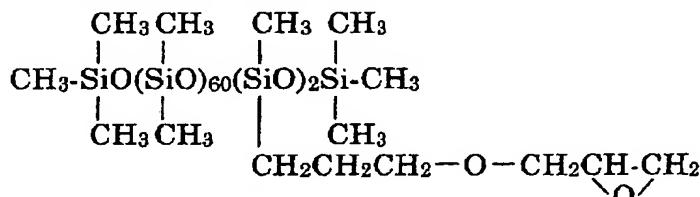


示される粘度110センチポイズのエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを得た。

【0019】上記で得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを用いて、実施例1と同様に処理液cを調製して編地を処理し、その洗濯前後の風合およびシロキサン残存率を実施例1と全く同様にして測定した。これらの結果を表1に示した。

## 【0020】

【比較例2】トリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチ



示される粘度150センチポイズのエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを得た。

ら、60mmHg/10分の減圧勾配で徐々に減圧して、最終的に30mmHgまで減圧した。この反応溶液を、80°C/30mmHgの条件下で2時間保持した後、酢酸を0.24g加えて中和した。さらに30分間保持した後、120°C/20mmHgの条件下でストリッピングして、粘度3,500センチポイズのオイルを得た。これを<sup>29</sup>Si-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMRにより分析したところ、式:

## 【化12】

【比較例1】粘度100センチポイズの両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン(重合度58)715gおよびアーグリシドキシプロビルジメトキシメチルシラン85gを1リットルの反応容器に仕込み、これらを攪拌しながら酢酸1.6gを添加した。次いで、120°Cに昇温して窒素ガス雰囲気下で4時間反応させて、式:

## 【化13】

ルシロキサン・メチル水素シロキサン共重合体(ジメチルシロキサン単位:メチル水素シロキサン単位=60:2)756gおよびアリルグリシジルエーテル44gを1リットルの反応容器に仕込み、これらを攪拌しながら80°Cに昇温した。次いでこれに、塩化白金酸・6水和物を0.016g添加して120°Cの温度条件下で2時間反応させた後、30mmHgの減圧下で余剰のアリルグリシジルエーテルを除去して、式:

## 【化14】

【0021】上記で得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを用いて、実施例1と同様に処理液dを

調製して編地を処理し、その洗濯前後の風合およびシロキサン残存率を実施例1と全く同様にして測定した。これらの結果を表1に示した。

## 【0022】

【表1】

	本発明		比較例		
	処理液a	処理液b	処理液c	処理液d	未処理
洗濯前 風合	非常に良好	非常に良好	やや不良	やや不良	粗硬
洗濯後 風合	良好	良好	不良	不良	粗硬
シロキサン残存率(%)	58	55	49	43	-

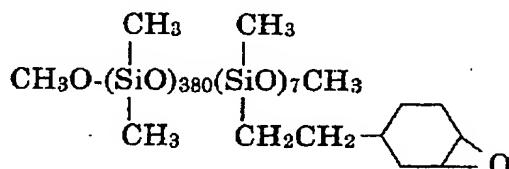
## &lt;風合&gt;

- 非常に良好：柔軟性、平滑性および反発弾性が非常に優れていた。  
 良好：柔軟性、平滑性および反発弾性が優れていた。  
 やや不良：柔軟性、平滑性および反発弾性が若干不十分であった。  
 不良：柔軟性、平滑性および反発弾性が不十分であり、粗硬であった。

## 【0023】

【実施例3】粘度85センチポイズの両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン（重合度50）760gおよび $\beta$ -（3,4-エポキシシクロヘキシル）-エチルジメトキシメチルシラン40gを1リットルの反応容器に仕込み、これらを攪拌しながら80°Cに昇温した後、50%の水酸化カリウム水溶液を0.32g加えた。その後、80°Cで保持しながら、窒素を200ml/分の流量で液中に浸した細管から流しつづけた。この状態を4時間保持した後、酢酸を0.24g加えて中和した。さらにこの反応溶液を30分間保持した後、120°C/20mmHgの条件下でストリッピングして、式：

## 【化15】



で示される粘度4,100センチポイズのエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを得た。このジオルガノポリシロキサン中に含まれるシロキサンオリゴマーの量をGPCにより測定したところ3%であった。

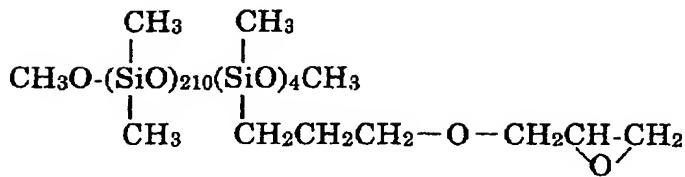
【0024】上記のようにして得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサン40部、ポリオキシエチレン（20モル）ノニルフェニルエーテル1部、ポリオキシエチレン（6モル）ラウリルエーテル2部および水4部を混合してコロイドミル乳化機を用いて乳化した後、53部の水に分散して安定なエマルジョンを調製した。さらにこのエマルジョン10gに水390gを加えて、シ

ロキサン濃度が1%の処理液eを調製した。次いで、10%の水酸化ナトリウム水溶液を用いてこの処理液eのpHを10に調製した後これに、20cm×40cmの大きさの絹100%の平織洋服地を30秒間浸せきし、マングルロールを用いて絞り率が100%となるように絞って室温で一夜乾燥した。その後さらに130°Cの温度条件下で5分間加熱した。このようにして処理した布を二等分し、一方を自動反転式洗濯機を用いて10分間洗浄した後（洗剤は0.5%のマンセル石鹼水溶液を使用した。）、5分間水洗した。これを洗濯1回とし、計3回の洗濯を繰り返した。洗濯前後の処理布の剛軟度を、JIS-L-1096一般織物試験方法6・19剛柔性、6・19・1（45°カンチレバー法）により測定し、防しづわ性を同法の6・22防しづわ性B法（モンサント法）により測定した。なお、エポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンの残存率（%）および風合は、実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示した。

## 【0025】

【実施例4】粘度85センチポイズの両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン（重合度50）760gおよび $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルシラン40gを1リットルの反応容器に仕込み、これらを攪拌しながら80°Cに昇温した。次いで、水酸化バリウムを0.4g加え、20分間かけて30mmHgまで減圧した。この反応溶液を、80°C/30mmHgの条件下で2時間保持した後、冷却し、ろ過により水酸化バリウムを除去して、式：

## 【化16】

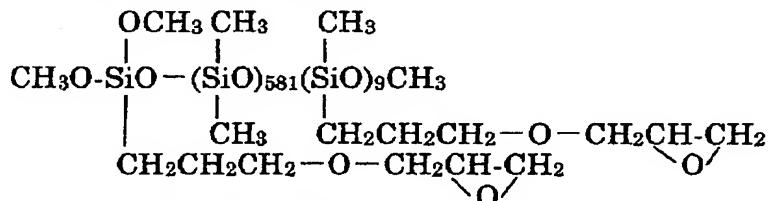


で示される粘度900センチポイズのエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを得た。

【0026】上記で得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを用いて、実施例3と同様に処理液fを調製して洋服地を処理し、その洗濯前後の防しわ性、剛軟度、風合およびシロキサン残存率を実施例3と全く同様にして測定した。これらの結果を表2に示した。

【0027】

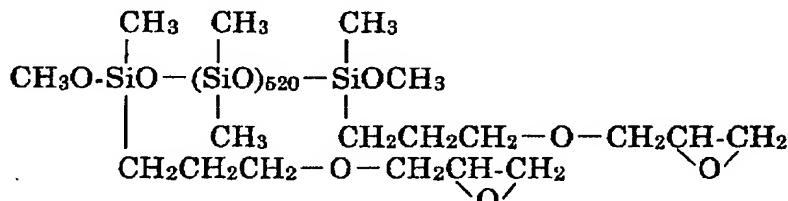
【実施例5】粘度85センチポイズの両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン（重合度50）760g、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルジメトキシメチルシラン38gお



で示される粘度8,050センチポイズのエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを得た。

【0028】上記で得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを用いて、実施例3と同様に処理液gを調製して洋服地を処理し、その洗濯前後の防しわ性、剛軟度、風合およびシロキサン残存率を実施例3と全く同様にして測定した。これらの結果を表2に示した。

【0029】



で示される粘度10,800センチポイズのエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを得た。

【0030】上記で得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを用いて、実施例3と同様に処理液hを調製して洋服地を処理し、その洗濯前後の防しわ性、剛軟度、風合およびシロキサン残存率を実施例3と全く同様にして測定した。これらの結果を表2に示した。

【0031】

【比較例4】水5部にドデシルベンゼンスルホン酸3部を均一に溶解し、次いでこれに、別に用意しておいた環状ジメチルシロキサン38部と $\gamma$ -グリシドキシプロビルジメトキシメチルシラン2部との混合物を攪拌しながら添加した。これをホモジナイザー乳化機を用いて4

および $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン2gを1リットルの反応容器に仕込み、これらを攪拌しながら80°Cに昇温した後、50%の水酸化カリウム水溶液を0.32g加えた。この反応溶液を80°Cで保持しながら、窒素を200ml/分の流量で液中に浸した細管から流しつづけた。この状態を4時間保持した後、酢酸を0.24g加えて中和した。さらに30分間保持した後、120°C/20mmHgの条件下でストリッピングして、式：

【化17】

【比較例3】粘度10,000センチポイズの両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン（重合度520）791gおよび $\gamma$ -グリシドキシプロビルジメトキシメチルシラン9gを1リットルの反応容器に仕込み、これらを攪拌しながら酢酸1.6gを添加した。次いでこれを120°Cに昇温し、窒素ガス雰囲気下で4時間反応させて、式：

【化18】

50kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2回通過させて乳化した後、80°Cの温度条件下で2時間加熱した。さらにこの反応溶液を20°Cで3時間保持してから、水酸化カリウム水溶液を用いて中和した。このようにして得られたエマルジョンに、イソプロピルアルコールとヘキサンを加えて水層と油層に分離した。この油層分についてGPC測定したところ、全オルガノポリシロキサンに対して12%のシロキサンオリゴマーが含まれていた。

【0032】上記で得られたエマルジョン10gに水390gを加えて処理液iを調製して、これを用いて実施例3と同様にして洋服地を処理し、その洗濯前後の防しわ性、剛軟度、風合およびシロキサン残存率を実施例3と全く同様にして測定した。これらの結果を表2に示し

た。

【0033】

【表2】

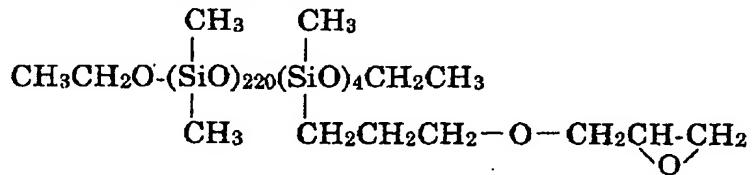
	実施例3 処理液e	実施例4 処理液f	実施例5 処理液g	比較例3 処理液h	比較例4 処理液i	シリコーン未処理
防しわ性(度)	138	132	139	129	125	114
剛軟度(mm)	4.3	4.5	4.6	3.8	3.3	6.1
洗濯前 風合	反発弾性が良好で 防しわ性があり、綿の風合が ほぼ保持されてい た。メリが少な く、洋服地とし て好適であった。	反発弾性が良好で 防しわ性があり、綿の風合が ほぼ保持されてい た。メリが少な く、洋服地とし て好適であった。	防しわ性があり、綿の風合が 損なわきく、綿の風合があ つたが、しづか に洋服地として不適であ った。	防しわ性があり、綿の風合が 損なわきく、綿の風合があ つたが、しづか に洋服地として不適であ った。	防しわ性が最も大 きく、綿の風合が 損なわきく、綿の風合があ つたが、しづか に洋服地として不適であ った。	防しわ性が最も大 きく、綿の風合が 損なわきく、綿の風合があ つたが、しづか に洋服地として不適であ った。
防しわ性(度)	133	128	136	121	120	103
剛軟度(mm)	4.6	4.8	4.9	4.1	3.8	5.8
洗濯後 風合	洗濯前の風合を保 持していた。洋服持 てあり、しわに能 なりにくかった。	洗濯前の風合を保 持していた。洋服持 てあり、しわに能 なりにくかった。	洗濯前の風合を保 持していた。洋服持 てあり、しわに能 なりにくかった。	洗濯前の風合を保 持していた。洋服持 てあり、しわに能 なりにくかった。	洗濯前の風合を保 持していた。洋服持 てあり、しわに能 なりにくかった。	洗濯前の風合を保 持していた。洋服持 てあり、しわに能 なりにくかった。
シリコン残存率 (%)	4.6	4.1	4.9	3.3	2.9	-

【0034】

【実施例6】粘度85センチポイズの両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン（重合度50）755gを1リ

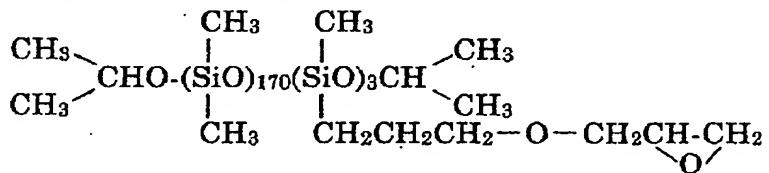
ットルの反応容器に仕込み、これを80°C/30mmHgの条件下にて減圧して脱水した。その後、常圧下にて、アーチリンドキシプロビルジエトキシメチルシラン

4.5 g および蒸留水 2.4 g を配合し、次いで、50% の水酸化カリウム水溶液を 0.32 g 加えた。この反応溶液を 80°C で保持しながら、60 mmHg / 10 分の減圧勾配で徐々に減圧し、最終的に 30 mmHg まで減圧した。次いでこれを、80°C / 30 mmHg の条件下



で示される粘度 1,050 センチボイズのエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを得た。

【0035】上記で得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサン 1 部、ジブチル錫ジラウレート 0.05 部、トルエン 98.95 部を均一に混合して、処理液 j を調製した。次いでこれに、20 cm × 20 cm の大きさのポリエステル 6.5% レーヨン 3.5% からなる蛍光増白のみを施した織編地を 10 秒間浸せきした後、マングルロールで絞り率 100% となるように絞って室温で 3 時間放置した。さらに 150°C の温度条件下で 3 分間加熱処理を行った。一方、比較として、比較例 2 で得たエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを用いて上記と同様にして処理液を調製し、これを用いて、ポリエステル 6.5% レーヨン 3.5% からなる織編地を上記と全く同様にして処理した。このようにして得られた 2 種の処理布はかなり近似した柔軟性、防しづわ性、反発弹性を有していた。しかしこれらの処理布を、実施例 1 と同様にし



て示される粘度 700 センチボイズのエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを得た。

【0037】上記で得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサン 1 g およびジブチル錫ジオレート 0.05 g をトルエン 40 g に溶解して処理液 k を調製した。次に解纖機を用いて解纖したポリエステル製蒲団綿 100 g に、簡易スプレーを用いて処理液 k を均一に吹き付けた。これを室温で乾燥した後、さらに 150°C の温度条件下で 5 分間加熱処理した。このようにして処理した蒲団綿を 2 等分し、一方を綿 100% の蒲団袋に詰めた。これを実施例 1 と同様にして洗濯した後、袋から出して乾燥した。この蒲団綿の風合を評価したところ、洗濯前後の風合差はほとんどなく、羽毛様の感触で圧縮弹性に富んだ風合であった。これにより、本発明の製造

で 2 時間保持した後、酢酸を 0.24 g 加えて中和した。さらに 30 分間保持した後、120°C / 20 mmHg の条件下でストリッピングして、式：

【化 19】

で洗濯したところ、上記処理液 j で処理した布は、柔軟性や防しづわ性などが洗濯後も十分良好であったのに対して、比較例の処理布は柔軟性や防しづわ性が損なわれていた。

【0036】

【実施例 7】粘度 85 センチボイズの両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン（重合度 50）760 g、アグリシドキシジメトキシメチルシラン 40 g およびイソプロピルアルコール 16 g を 1 リットルの反応容器に仕込み、これらを攪拌しながら 70°C に昇温した。次いで、50% の水酸化カリウム水溶液を 0.32 g 加えて、70°C で 3 時間保持した。さらにこれを、90°C / 30 mmHg の条件下で 2 時間保持した後、常圧に戻して酢酸を 0.24 g 加えて中和した。中和後、120°C / 20 mmHg の条件下でストリッピングして、式：

【化 20】

方法により得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンは、蒲団綿用処理剤としても好適であることが判明した。

【0038】

【発明の効果】本発明の製造方法は、上記両末端水酸基封鎖ジオルガノポリシロキサンとエポキシ基含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物とを塩基性触媒を用いて縮重合しているので、任意の粘度で、かつ、任意量のエポキシ基を含有するエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを生産性よく製造できるという特徴を有する。また、この製造方法により得られたエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサンを主剤とする本発明の繊維用処理剤は、各種繊維に優れた柔軟性、平滑性、防しづわ性、反発弹性を付与するという特徴を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 小名 功  
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコーン株式会社研究開発  
本部内